

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06316025 A**

(43) Date of publication of application: **15.11.94**

(51) Int. Cl.

B32B 9/00
B32B 15/08
B32B 27/30

(21) Application number: **05105543**

(22) Date of filing: **06.05.93**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK SHOWA
HIGHPOLYMER CO LTD**

(72) Inventor: **WATANABE KAZUYUKI
KASAI JUICHI
HARADA AKIO
CHIYOU ISHIYUU**

(54) MULTILAYER LAMINATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a multilayer laminate wherein the barrier properties of gas are excellent and the same is suitable to the material for the storage vessel of frozen food by forming a thin film consisting of metallic oxide or the like on the surface of the plastic base material and laminating a polyvinyl alcohol-based resin layer having specified thickness on the upper face of the thin film.

CONSTITUTION: A multilayer laminate is constituted by forming a thin film consisting of metal or metallic

oxide on the surface of the plastic base material and laminating a polyvinyl alcohol-based resin layer having a thickness of at least 3 μ m on the upper face of the thin film. In the case, the polyvinyl alcohol-based resin is constituted of 30-100mol% vinyl alcohol unit and 70-0mol% vinyl acetate and also degree of polymerization is set in 100-5,000. Thereby the multilayer laminate is obtained wherein the barrier properties of gas for permeation of oxygen gas or the like are excellent and the same is suitable to the material for the storage vessel of frozen food.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-316025

(43) 公開日 平成6年(1994)11月15日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 9/00		A 8413-4F		
15/08		F		
27/30	102	8115-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願平5-105543	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月6日	(71) 出願人	000187068 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
		(72) 発明者	渡辺 和幸 大分県大分市大字中ノ洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	葛西 寿一 東京都千代田区神田錦町3丁目20番 昭和 高分子株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層積層体

(57) 【要約】

【目的】 高度のガスバリア性に優れる多層積層体を提供すること。

【構成】 プラスチック基材の表面に金属又は金属酸化物の薄膜が形成され、その表面にポリビニルアルコール系樹脂を積層してなる多層積層体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチック基材の表面に形成された金属又は金属酸化物の薄膜の上に、厚さが少なくとも $3\mu\text{m}$ のポリビニルアルコール系樹脂層が積層されてなる多層積層体。

【請求項2】ポリビニルアルコール系樹脂が、ビニルアルコール単位30～100モル%及び酢酸ビニル単位70～0モル%からなり、且つ重合度が100～5,000である請求項1記載の多層積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素ガス等の透過に対するガスバリア性を有する多層積層体に関し、より詳しくは高度のガスバリア性を有し、食品保存容器等の材料として好適な多層積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、冷凍食品、レトルト食品などは、かなり長期の保存が可能であること、あるいは手軽に調理できることなどの特長があり、今後益々普及するものと期待されている。これらの食品の包装材料（フィルム、シート、パウチ、チューブ、ボトル等）の分野は、一層の長期保存を可能にするための、さらに高度のガスバリア性を有する材料が要望されている。従来、プラスチック材料を基材とするガスバリア性に優れた材料を得る方法として、プラスチック材料表面にアルミニウム等の金属、あるいは酸化珪素等の金属酸化物の薄膜を、蒸着又はスパッタリングにより形成積層する方法が提案されている（特開昭49-41469号、同49-34984号、同59-62143号、同60-61252号、同60-23037号、同60-61253号等の各公報）。また、これらの薄膜は屈曲に対しクラックが発生しやすいため、その外表面に保護膜として、またこれらの薄膜が包装材料内面に来る場合は熱接着性（熱封性）がないため、熱接着層として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン膜を更に積層して使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のごとく薄膜表面に保護膜を形成しても、より高度のガスバリア性を得ようとして金属又は金属酸化物（以下、金属等という）の薄膜の厚みを大にしようとするれば該薄膜は脆くなり、容易にクラックやピンホールが発生し、逆にガスバリア性が失われてしまう問題があり、ガスバリア性能付与にも限界があった。以上の現状から、本発明は、上記限界を乗り越え、高度のガスバリア性に優れる多層積層体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、金属等の薄膜は厚みを大にする必要はなく、該薄膜表面にポリビニル

アルコール系樹脂層を積層することにより解決することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨はプラスチック基材の表面に形成された金属又は金属酸化物の薄膜の上に、厚さが少なくとも $3\mu\text{m}$ のポリビニルアルコール系樹脂層が積層されてなる多層積層体にある。以下、本発明の内容を詳述する。

【0005】本発明に係るプラスチック基材としては、一般成形材料、特に容器、フィルムその他の包装材の成形材料としての熱可塑性樹脂を使用することができる。

10 具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体などのポリオレフィン、これらポリオレフィンを不飽和エチレン性カルボン酸等で変性して得られる変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステルなどの各種樹脂が挙げられる。

【0006】また、上記プラスチック基材表面に積層される金属等としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケルなどの単体金属、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、フェライト、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化銀、酸化クロム、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化銅、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ランタン、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化ビスマスなど、などの金属酸化物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0007】これら金属等は上記プラスチック基材表面に薄膜状に形成されるが、該形成方法としては特に限定されるものではないが、真空、加熱蒸着法とかスパッタリング法とかが最も一般的である。薄膜の厚みは特に限定されないが、本発明の目的には通常100～3000Åの範囲で選ばれる。薄膜の厚みが100Å未満では高度のガスバリア性が得られず、また3000Åを超えると該薄膜にフレキシビリティがなくなり、亀裂が生じやすく、また金属酸化物の場合は着色も大となり共に好ましくない。

【0008】本発明において使用されるポリビニルアルコール系樹脂は、ポリ酢酸ビニル樹脂の部分又は完全酸化物（以下、PVA樹脂と略す。）あるいは酢酸ビニルと変性モノマーとの共重合体を部分又は完全酸化して得られる変性ポリビニルアルコール樹脂（以下、変性PVA樹脂と略す。）からなるものである。先ず、本発明において使用されるPVA樹脂は、ポリ酢酸ビニル樹脂の部分又は完全酸化で得られるが、ポリ酢酸ビニル樹脂は酢酸ビニルをモノマーとし、塊状重合、溶液重合、乳化重合あるいは懸濁重合等の各種重合方法のうち、一般には、溶液重合法が採られている。この溶液重合法では、酢酸ビニルモノマーをメタノール、エタノール、酢酸メチルなどの溶媒に希釈し、触媒を添加、重合し、重合熱を溶媒の蒸発熱で除去することによって製造され

る。製造されたポリ酢酸ビニル樹脂は、アルカリ触媒や酸触媒を用い、部分又は完全鹸化され、PVA樹脂として、本発明の多層積層体に供される。

【0009】また、変性PVA樹脂は、酢酸ビニルと変性モノマーとの共重合体を部分又は完全鹸化して得られる変性PVA樹脂である。ここで、変性PVA樹脂製造に供される変性モノマーとしては炭素数4~18のオレフィン（例えば、1-ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン等）、カルボン酸ビニル（例えば、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等）、アルキルビニルエーテル（例えば、ラウリルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等）、（メタ）アクリレート（例えば、メチルメタアクリレート）、アクリルアミド類（例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等）、不飽和（ジ）カルボン酸又はこれらの無水物もしくはエステル（例えば、アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等）、スルホン酸モノマー（例えば、ビニルスルホン酸、アクリルスルホン酸等）、カチオン性モノマー（例えば、ジメチルエチルメタクリレート、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルサクシミド等）その他（ビニレンカーボネート、アリルアルコール、アリルアセテート）等が挙げられる。

【0010】本発明におけるポリビニルアルコール系樹脂のうち、上記のPVA樹脂は、ビニルアルコール単位30~100モル%及び酢酸ビニル単位70~0モル%からなるもの、また、重合度は100~5,000が本発明の目的である高度のガスバリア性付与達成のためには好適である。更に、塗工性あるいは機械的強度等をも考慮すると、重合度は200~1,800、鹸化度が50モル%以上のものが好ましく用いられる。鹸化度が30モル%未満では、ガスバリア性の発現性が低く好ましくない。特に、部分鹸化のPVA樹脂は、コーティングに際して、プラスチック基材上の下記の金属又は金属酸化物の薄膜との積層において、特別に接着剤を用いることなく、強固な層間接着強度を得ることもできる特徴を有する。変性PVA樹脂は、変性モノマー含有量が0.1~10モル%および鹸化度が40~100モル%からなるものが高度のガスバリア性付与の観点から好ましい。また、重合度は100~5,000のもの、特に300~2,000である場合が塗工性、機械的強度の点でより好ましく用いられる。

【0011】ガスバリア性を付与するのに効果的なPVA樹脂又は変性PVA樹脂を積層する方法としては、種々の手法を採ることができる。例えば、PVA樹脂又は変性PVA樹脂を溶液状態で、金属等の薄膜上に直接又はアンカーコート剤を介して塗布することができる。また、必要に応じて、押出成形またはキャスト成形で得られたフィルムを公知のウレタン系、ポリエステル

系等のドライラミネーション用接着剤を介して積層してもよい。なお、PVA樹脂又は変性PVA樹脂は金属等の薄膜が両面に有る場合は、少なくとも一面に積層すれば、その効果は発揮される。

【0012】このPVA樹脂又は変性PVA樹脂溶液の塗布にあたっては水、アルコール類、グルコール類等の溶剤が使用されるが、PVA樹脂又は変性PVA樹脂の濃度は、1~50重量%が好ましく、5~30重量%がより好ましい。このポリマー濃度が1重量%未満では、一回のコーティングでは、所望のポリビニルアルコール系樹脂膜が得られない。また、50重量%を超えると、溶液調製作業とか、塗布作業に問題が生じ、好ましくない。PVA樹脂又は変性PVA樹脂溶液の塗布方法については、通常行われている紙とかフィルムのコーティング法がそのまま使用できる。

【0013】このようにして得られた多層積層体は包装材料として多方面に利用でき、そのためには更に真空成形、圧空成形等種々の成形をしたり、またはシートとかフィルムで提供することができる。

【0014】本発明に係る多層積層体におけるPVA樹脂又は変性PVA樹脂の厚みは、少なくとも3 μ m必要であり、この厚みが3 μ m未満では所望のガスバリア性が得られない。この厚みは厚くすればするほどガスバリア性は向上するが、ガスバリア特性及び経済性を考慮すれば50 μ m以上にする必要はない。従って、両者の兼ね合いから、通常3~40 μ mが選ばれる。更に、実施例により、本発明を詳しく説明する。

【0015】

【実施例】先ず、実施例におけるガスバリア性（酸素透過性）の測定方法を述べる。

（酸素透過試験）酸素透過量はASTM D3985-81に準拠し、多層積層材のPVA層を酸素リッチ側に配し、酸素透過試験機OXTRN-10/50A〔モダンコントロール社製〕を用い、温度23℃、湿度65%RH及び温度23℃、湿度90%RHで測定した。

【0016】（実施例1~10）

〔蒸着フィルムの製造〕市販のポリエステルフィルム〔東レ（株）製、商品名：ルミラーP11、厚さ12 μ m〕の複数枚のそれぞれの片面に、一酸化ケイ素又はアルミニウムを700Åの厚さに真空蒸着した。また、無延伸ポリプロピレンフィルム〔昭和電工（株）製、商品名：ショウアロマーフィルムA、厚さ50 μ m〕の複数枚のそれぞれの片面に、一酸化ケイ素又はアルミニウムを700Åの厚さに真空蒸着した。真空蒸着は、タングステンボードを加熱抵抗体とした真空蒸着機〔日本真空技術（株）製、EBH6型〕を用い、蒸着源として純度99.99%以上のものを用い、真空度 2×10^{-4} Torrで行った。そして、蒸着膜の厚さは重量法で計算した。

【0017】〔PVA水溶液の調製〕PVAとして、ゴ

ーセノールGL03〔日本合成化学(株)製、商品名、重合度300、鹼化度86.5~89モル%〕、ポバールPVA105〔(株)クラレ製、商品名、重合度500、鹼化度98.5±0.5モル%〕、ポバールPVA117〔(株)クラレ製、商品名、重合度1,700、鹼化度98.5±0.5モル%〕及びポバールPVA224〔(株)クラレ製、商品名、重合度2,400、鹼化度88.0±1.5モル%〕を用い、各々水にポリマー濃度が15重量%となるように、温度60℃で攪拌しながら加熱溶解し、PVA水溶液を調製した。

【0018】〔多層積層体の作製〕前記のPVA水溶液を、前記の蒸着フィルムの蒸着面に最終膜厚さが約20μmになるようにコーティングした。PVA水溶液を塗布して得られるコーティングフィルムは、一昼夜風乾し、次いで、温度30℃で7日間真空乾燥し、本発明の多層積層体を作製した。

【0019】〔測定〕実施例及び比較例で得られた各多層積層体について酸素透過量を測定した。各測定結果については第1表に示す。

【0020】(比較例1) PVA溶液を塗布することなく、実施例1の蒸着フィルムを測定用に供した。測定結果を第1表に示す。

(比較例2) PVA溶液を塗布することなく、実施例8の蒸着フィルムを測定用に供した。測定結果を第1表に示す。

(比較例3) PVA溶液を塗布することなく、実施例2の蒸着フィルムを測定用に供した。測定結果を第1表に示す。

(比較例4) PVA溶液を塗布することなく、実施例7の蒸着フィルムを測定用に供した。測定結果を第1表に示す。

【0021】(比較例5) 実施例1の蒸着フィルムに、接着剤としてアドコート900〔東洋モートン(株)製の商品名〕を3/m²塗布し、ポリプロピレンフィルム(厚さ60μm) ショウアロマーAフィルム〔昭和電工(株)製の商品名〕を積層した。なお、積層後、エージング処理を40℃、3日間実施した。得られた積層体について酸素透過量を測定した。その結果を第1表に示す。

【0022】(実施例11~13) 実施例1の蒸着フィルム及び実施例9のPVA溶液を用い、それぞれPVA

の最終厚さを変えてコーティングし、酸素透過量の測定に供した。測定結果を第1表に示す。

(実施例14) 実施例3の多層積層体を用い、以下に述べる耐屈曲疲労試験を実施した。耐屈曲疲労試験は、屈曲疲労によって蒸着層又はコーティング層の破壊が起き、ピンホールが発生すると酸素透過量が増加するので、この関係を調べることにより、多層積層体の酸素透過性に及ぼす耐屈曲疲労性を判定することを目的とするものである。実際には、筒径90mm、ストローク178mm、ねじり角度440度、ねじりストローク89mm、直線ストローク63.5mm、往復速度40回/分の性能を有するテスター産業(株)製ゲルボフレックステスターを用い、屈曲回数10回までは10回毎に屈曲させ、100回以上では50回毎に屈曲疲労試験を行った。このゲルボフレックステスターの屈曲回数を変更し、各段階での23℃、65%RH条件での酸素透過量を測定した。このように評価したところ屈曲回数200~250回の間で、MOCON OXTRAN-10/50Aの検出限界である2,000cc以上の酸素透過量を示し、蒸着層又はコーティング層が破壊されることが判った。

(比較例6) 比較例1の蒸着フィルムを使用し、以下実施例14と同様に行ったところ、屈曲回数10回以下でMOCON OXTRAN-10/50Aの検出限界である2,000cc以上の酸素透過量を示し、蒸着層又はコーティング層が破壊されることが判った。

【0023】なお、第1表中の各記号の内容は、次の通りである。

1) フィルムの種類(プラスチック基材)

PET: ポリエステルフィルム

PP: 無延伸ポリプロピレンフィルム

2) 金属及び金属酸化物の種類

SiO: 一酸化ケイ素

Al: アルミニウム

3) PVAの種類

A: ゴーセノールGL03

B: ポバールPVA105

C: ポバールPVA117

D: ポバールPVA224

【0024】

【表1】

第 1 表

	フィルム種類	金属又は金属酸化物の種類	PVAの種類	PVAの塗布厚さ(μm)	酸素透過量(cc/m ² ・day・atm)	
					23℃ 65%RH	23℃ 90%RH
実施例1	PET	SiO	A	20	0.87	1.26
実施例2	PP	SiO	A	20	1.08	1.26
実施例3	PET	SiO	D	20	0.69	1.06
実施例4	PP	SiO	B	20	0.91	0.98
実施例5	PET	SiO	C	20	0.68	1.01
実施例6	PET	SiO	D	20	0.91	1.32
実施例7	PP	Al	A	20	1.34	1.46
実施例8	PET	Al	B	20	0.43	0.65
実施例9	PP	Al	B	20	1.26	1.94
実施例10	PET	Al	D	20	0.63	0.79
実施例11	PET	SiO	B	5	2.69	3.83
実施例12	PET	SiO	B	10	1.27	1.91
実施例13	PET	SiO	B	15	0.23	0.39
比較例1	PET	SiO	—	—	2.66	2.68
比較例2	PET	Al	—	—	1.15	1.26
比較例3	PP	SiO	—	—	67.2	67.8
比較例4	PP	Al	—	—	70.1	70.6
比較例5	PET	SiO	PP	—	2.34	2.38

【0025】

【発明の効果】以上、本発明に係る多層積層体は、高度

のガスバリア性を有するため、食品包装、医薬品包装、化粧品包装などの分野に好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 原田 昭夫

兵庫県竜野市揖保町揖保中251の1 昭和
高分子株式会社大阪研究所内

(72)発明者 張 為衆

兵庫県竜野市揖保町揖保中251の1 昭和
高分子株式会社大阪研究所内